

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221539
(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. C08G 63/06
C08G 63/06

(21)Application number : 08-052411 (71)Applicant : SHIMADZU CORP
(22)Date of filing : 14.02.1996 (72)Inventor : MINAMI YOSHIHIRO

(54) BIODEGRADABLE RESIN FOR CONSTITUTING SHAPER MEMORY RESIN MOLDING AND MOLDING FORMED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable resin which is cheaper than conventional shape memory resins and lightened in the problem of disposal of wastes and to provide a shape memory resin molding formed therefrom.

SOLUTION: This resin is of polylactic acid type and the molding is formed from this polylactic acid resin. The polylactic acid type resin is molded into a specified shape to be memorized at or above the melting point of the resin and the obtained molding is deformed at a temperature lower than the molding temperature. The deformed molding is cooled to a temperature lower than the glass transition temperature of the resin to obtain a deformed shape memory resin molding having the deformation fixed. The deformed molding can restore its initial specified memorized shape by heating it to a temperature higher than the deformation temperature and lower than the molding temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.10.2000
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221539 ✓

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/06

識別記号
NLP
ZAB

F I
C 0 8 G 63/06

技術表示箇所
NLP
ZAB

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-52411

(22)出願日 平成8年(1996)2月14日

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 南井 善尋

東京都千代田区神田錦町一丁目3番地 株
式会社島津製作所東京支社内

(74)代理人 弁理士 岡田 正広

(54)【発明の名称】 形状記憶樹脂成形体構成用の生分解性樹脂及び成形体

(57)【要約】

【課題】 従来の形状記憶樹脂よりも安価であり、使用後の廃棄物処理の問題が軽減される形状記憶樹脂成形体構成用の生分解性樹脂及びこれから構成される形状記憶樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 形状記憶樹脂成形体構成用のポリ乳酸系生分解性樹脂。このポリ乳酸系樹脂から構成された生分解性形状記憶樹脂成形体。ポリ乳酸系樹脂を、該樹脂の融点以上の温度で記憶すべき所定の形状に成形し、次に、得られた成形体に、成形温度未満の温度で変形を与え、次いで、該樹脂のガラス転移点未満の温度に冷却して変形形状を固定することにより、変形された形状記憶樹脂成形体を得る。この変形成形体を前記成形温度未満かつ変形温度よりも高い温度に加熱することにより、記憶させた元の所定形状に回復させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 形状記憶樹脂成形体構成用の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂。

【請求項2】 脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂から構成された生分解性形状記憶樹脂成形体。

【請求項3】 脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂を、該樹脂の融点以上の温度で記憶すべき所定の形状に成形し、次に、得られた成形体に、成形温度未満の温度で変形を与え、次いで、該樹脂のガラス転移点未満の温度に冷却して変形形状を固定することにより得られる、生分解性形状記憶樹脂成形体。

【請求項4】 請求項3に記載の成形体を、前記成形温度未満かつ変形を与えた温度よりも高い温度に加熱することにより、記憶させた元の所定形状に回復させる、形状記憶樹脂成形体の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、形状記憶樹脂成形体構成用の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂及びこれから構成される形状記憶樹脂成形体に関する。また、本発明は、前記形状記憶樹脂成形体の使用方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】形状記憶特性を有する材料として、形状記憶合金が知られている。例えば、ニッケルーチタン合金、銅-亜鉛-アルミニウム合金等があり、玩具、パイプ継手、機器の熱センサー等に用いられている。これらの形状記憶合金は、形状記憶特性には優れるが、非常に高価である。

【0003】一方、形状記憶特性を有する材料として、形状記憶樹脂も知られている。形状記憶樹脂は、そのガラス転移点以上の温度で変形させることができ、この変形形状を保ったままガラス転移点未満の温度に冷却して変形形状を固定することができ、この変形された形状の成形体を、再度ガラス転移点以上の温度に加熱することにより、元の形状に回復する性質を有するものである。

【0004】このような形状記憶樹脂として、例えば、ポリノルボルネン（日本ゼオン）、スチレン-ブタジエン共重合体（旭化成）、ポリウレタン（三菱重工）等の熱可塑性樹脂、トランス-1,4-ポリイソブレン（クラレ）等の熱硬化性樹脂が開発されている。

【0005】これら形状記憶樹脂は、形状記憶合金に比べると安価であり、軽量で成形が容易であり、着色も自由にできるといった利点があり、医療用品、玩具、教材、スポーツ、自動車部品、機器の熱センサー等の用途開発が進められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の形状記憶樹脂は、形状記憶合金に比べると安価ではある

ものの、それでもまだ高価であり、また、使用後の廃棄物処理の問題がある。すなわち、一般的のプラスチックと同様に、これら樹脂を焼却処分すると有害ガスが発生するし、埋設するには土地も限られており、これらの処理が深刻な問題となっている。また自然環境中に廃棄された場合、これら樹脂の安定性のために分解することなく残留し、景観を損ない、それだけではなく海洋生物の生活環境を汚染するなどの問題も引き起こす。

【0007】そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、従来の形状記憶樹脂よりも安価であり、使用後の廃棄物処理の問題が軽減される形状記憶樹脂成形体構成用の生分解性樹脂及びこれから構成される形状記憶樹脂成形体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記形状記憶樹脂成形体の使用方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の問題を解決するため観察検討した結果、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂が形状記憶特性を有することを見出だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の生分解性樹脂は、形状記憶樹脂成形体構成用の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂である。また、本発明の形状記憶樹脂成形体は、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂から構成されたものである。

【0010】以下、本発明について詳しく説明する。本発明における脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としては、例えば、ポリグリコール酸、ポリ乳酸等のポリ(ω -ヒドロキシ酸)；ポリ- β -ヒドロキシ酪酸等のポリ(β -ヒドロキシアルカノエート)；ポリ- ϵ -カプロラクトン等のポリ(ω -ヒドロキシアルカノエート)；ポリブチレンサクシネット、ポリエチレンサクシネット等のポリアルキレンアルカノエート等が挙げられる。これら脂肪族ポリエステル系樹脂は、一般に、融点60～200°C、ガラス転移点40～80°C、重量平均分子量10～30万程度のものである。

【0011】これらのうち、ポリ乳酸樹脂が、生分解特性に優れ、生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸が生体内で吸収される点、価格が安価である点、透明である点、着色性が良い点等で好ましい。例えば、ポリL-乳酸樹脂の生分解特性は、コンポスト中の44日間の生分解性テストで、セルロースが73%の分解性であるのに対し、93%の分解性を示し非常に優れている。また、ポリL-乳酸樹脂の価格は、前記従来の形状記憶樹脂（ポリノルボルネン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、トランス-1,4-ポリイソブレン）の価格の1/4～1/2程度と安価である。

【0012】本発明においてポリ乳酸樹脂は、融点160～200°C、ガラス転移点45～75°C、重量平均分子量15～25万であることが好ましい。ガラス転移点

がこのような範囲にあることにより、変形を与える時にガラス転移点以上の温度にすることが容易であり、且つ変形形状を保ったままガラス転移点未満の温度に冷却して変形形状を固定して、室温付近で変形形状を維持することができる。また、重量平均分子量が10万未満であると、ポリマー分子鎖の絡み合いが少なく、形状記憶特性が発現されにくい。一方、重量平均分子量が30万を超えると、成形性が悪くなり易い。

【0013】また、ポリ乳酸樹脂は、ポリL乳酸、またはD乳酸を構成単位として含むポリDL乳酸である。上記ポリDL乳酸におけるD乳酸単位の構成含量は、多くとも40モル%までが好ましい。D乳酸単位が40モル%を超えると、重合されたポリDL乳酸の分子量が著しく低く(1万以下)なってしまう。本発明で好ましいポリ乳酸は、ポリL乳酸、または20モル%までのD乳酸を構成単位として含むポリDL乳酸である。

【0014】また、ポリ乳酸樹脂は、乳酸モノマー又はラクチドと共に重合可能な他の成分が共重合された乳酸系コポリマーであっても良い。このような他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられる。

【0015】ジカルボン酸としては、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレタル酸、イソフルタル酸等が挙げられる。多価アルコールとしては、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールブロバン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリアロビレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシブルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カブロラクトングリコリド、 ϵ -カブロラクトン、 β -アプロビオラクトン、 δ -アプロビオラクトン、 β -または α -アプロラクトン、ビバロラクトン、 α -バレロラクトン等が挙げられる。

【0016】ポリ乳酸は従来公知の方法で合成することができる。すなわち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集44巻、3198-3199頁に記載のような乳酸からの直接脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。

【0017】直接脱水縮合を行なう場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。また、開環重合を行なう場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、

メソーラクチド又はこれらの混合物のいずれのラクチドを用いても良い。

【0018】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧洲特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985)、及びMakromol Chem., 187, 1611-1628(1986)等の文献に様々に記載されている。

【0019】この重合反応に用いる触媒は特に限定されるものではないが、通常、周期律表IA族、IVA族、IIIB族、IVB族およびVA族からなる群から選ばれる金属または金属化合物からなる触媒を用いることができる。IA族に属するものとしては、例えば、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等)、アルカリ金属と弱酸の塩(例えば、乳酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、乳酸カリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、オクチル酸カリウム等)、アルカリ金属のアルコキシド(例えば、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等)等を挙げることができる。IVA族に属するものとしては、例えば、有機スズ系の触媒(例えば、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジバルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフエト酸スズ、 β -ナフエト酸スズ、オクチル酸スズ等)の他、粉末スズ等を挙げることができる。IIIB族に属するものとしては、例えば、亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物等を挙げることができる。IVB族に属するものとしては、例えば、テトラブロビルチタネット等のチタン系化合物、ジルコニウムイソブリボキシド等のジルコニウム系化合物等を挙げができる。VA族に属するものとしては、例えば、三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物等を挙げができる。これらの中でも、スズまたはスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これら触媒の使用量は、一般にラクチドに対して0.001~5重量%程度である。

【0020】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが通常100°C~200°Cの温度で行うことができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行うことも好ましい。

【0021】本発明においては、生分解性を有する脂肪族ポリエステル系樹脂に、必要に応じて、可塑剤(フタル酸エステル等)、安定剤(ステアリン酸カルシウム等)、着色剤(赤口黄鉛、酸化チタン等)、充填剤(炭酸カルシウム、クレー、タルク等)、酸化防止剤(アルキルフェノール、有機亜リン酸エステル等)、紫外線吸収剤(サリチル酸エステル、ベンゾトリニアゾール等)、難燃剤(リン酸エステル、酸化アンチモン等)、帶電防

止剤等の従来公知の各種添加剤を配合することができる。これらの配合量は、使用目的に応じて適宜定めることができる。

【0022】本発明において生分解性を有する脂肪族ポリエステル系樹脂に、上記各種添加剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行うことができる。例えば、ミルロール、バンパリーミキサー、スーパー・ミキサー、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混合混練すれば良い。

【0023】このようにして混練された樹脂組成物を、該樹脂の融点以上の温度で記憶すべき所定の形状に成形する。この成形は、一般のプラスチックと同様に、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、圧縮成形等の成形方法により行うことができる。また、成形温度は、通常、100~300°C程度である。

【0024】次に、得られた成形体に、該樹脂のガラス転移点以上成形温度未満の温度で変形を与え、次いで、該樹脂のガラス転移点未満の温度に冷却して変形形状を固定することにより、変形された形状記憶樹脂成形体を得ることができる。

【0025】変形は、樹脂のガラス転移点以上前記成形温度未満の温度で行なう。変形を与える温度の下限は、通常はガラス転移点以上の温度であるが、ガラス転移点未満の温度で変形を与えることも可能である。一方、変形を与える温度の上限は、前記成形温度未満の温度である。成形温度以上の温度で変形を与えると、成形体に新たな形状を与えることとなる。

【0026】変形に際しては、このような温度雰囲気下、例えば、加熱空気中、加熱水中、水蒸気中に成形体を置き、適当な任意の手段、例えば柔手、適当な型、ホール、引張装置、絞り装置を用いて行うことができる。

【0027】このように変形を与えた成形体を、その変形形状を保ったままガラス転移点未満の温度に冷却すると、変形形状が固定された生分解性形状記憶樹脂成形体が得られ、室温付近においてこの変形形状を維持することができる。

【0028】この変形形状の樹脂成形体は、前記成形温度未満で変形を与えた温度よりも高い温度にすることにより、記憶させた元の所定形状に回復させることができる。一般に、高い温度にすることにより、形状回復に要する時間が短くなる。この場合の形状回復性は、従来の形状記憶樹脂（ポリノルボルネン等）と同等の優れたものである。このように、形状回復させることにより、樹脂成形体を繰り返し使用することができる。

【0029】本発明の生分解性形状記憶樹脂成形体は、形状回復性に優れるので、従来の形状記憶樹脂成形体と同様の用途、例えば、ギブス、副木等の医療用品、玩具、教材、スポーツ用品、自動車部品、機器の熱センサー、異形パイプの接合材、パイプ内面のライニング材もしくはラミネート材、パイプ及び棒状体の外面ラミネー

ト材、熱収縮性チューブ、自動車用バンパー、住宅間仕切りの間隙材等の用途に用いることができる。これらの中でも、耐久性をそれ程必要としない、つまり早期に使用期間が終了するような用途、例えば、ギブス、副木等の医療用品、玩具、教材、スポーツ用品、住宅設備において仮設的または一時的に使用するような各種部材等の用途が好適である。本発明の生分解性形状記憶樹脂成形体は、生分解性樹脂を構成原料としており、生分解特性を有するので、使用後の廃棄処理が容易である。

【0030】本発明において、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としてポリ乳酸系樹脂が好適であり、特にポリL乳酸樹脂が好適である。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0032】【実施例1】ポリL乳酸の合成例

Lラクチド（島津製作所製）100重量部と、ラウリルアルコール0.05重量部と、オクチル酸スズ（ゴールドシュミット社製“コスマス29”、開環重合用触媒）0.2重量部とを、二軸混練押出機の原料供給部に供給した。シリンダー温度190°C、回転は同方向60 rpmとして、供給口から窒素ガスを供給した。二軸混練押出機内の平均滞留時間は15分であった。得られたポリマーを外径2mmのノズルから押し出した。これを冷却固化させた後、切断してポリL乳酸樹脂のチップを得た。得られたチップは、重量平均分子量18万、融点178°C、ガラス転移点68°Cのものであった。

【0033】【実施例2】上記ポリL乳酸樹脂を二軸押出機で180°Cで熱溶融押し出し、厚さ0.4mmのシートを成形した。このシートを50mm×30mmの大きさに切断した。得られたシートを70°Cの温水槽に2秒間浸した。図1に示すように、温水槽から取り出したシート(1)を長辺が指の長さ方向になるようにして、左手人差指(2)に指の腹側から巻き付け15秒間固定した。この15秒間でシートの温度は30~35°C程度となり、変形形状が固定された成形体を得た。この成形体を絆創膏で指に留め、骨折部位の副木とした。

【0034】【実施例3】上記変形形状の成形体に、ドライヤーを用いて2分間加熱し変形させ、指からはずし、続いて、75°Cの温水槽に2秒間浸したところ、元のシート形状が回復した。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、上述のように、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂は、形状記憶特性に優れ、従来の形状記憶樹脂よりも安価であり、かつ使用後の廃棄物処理の問題が軽減されるので、生分解性形状記憶樹脂成形体の構成原料として非常に好適である。

【0036】とりわけ、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としてのポリ乳酸系樹脂は、生分解特性に優れ、生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸が生体内で吸

収される点、安価である点、透明である点、着色性が良い点等で非常に有用である。

【0037】また、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂から構成された生分解性形状記憶樹脂成形体は、形状記憶特性に優れ、熱変形性及び形状回復性を要する各種の用途に適用することができると共に、使用後の廃棄物処理が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の生分解性形状記憶樹脂成形体に、変形を与える一方法例を説明するための図である。

【符号の説明】

- (1) …シート
- (2) …指

【図1】

